

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322812

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.*

識別記号

F I

C 0 8 F 2/16

C 0 8 F 2/16

2/00

2/00

A

230/08

230/08

265/04

265/04

// C 0 9 D 143/04

C 0 9 D 143/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-153780

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月19日

(71) 出願人 000192844

神東塗料株式会社

兵庫県尼崎市南塚口町 6 丁目10番73号

(72) 発明者 古田 尚久

兵庫県尼崎市南塚口 6 丁目10番73号 神東

塗料株式会社内

(72) 発明者 石原 隆正

兵庫県尼崎市南塚口 6 丁目10番73号 神東

塗料株式会社内

(72) 発明者 斉藤 憲明

兵庫県尼崎市南塚口 6 丁目10番73号 神東

塗料株式会社内

(54) 【発明の名称】 エマルジョン樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐候性、耐水性に優れ、かつ優れた外観を有する塗膜を与えるアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したコーティング用エマルジョン樹脂を製造するに際し、反応容器への付着物を少なくする製造方法を提供する。

【解決手段】 アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合してエマルジョンを製造する方法において、第一段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合し、次に第二段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を温度60℃以下、pH5～9の範囲で、共重合させる事の特徴とする製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合してエマルジョン樹脂を製造する方法において、第一段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合し、次に第二段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を温度60℃以下、pH5～9で、共重合させる事の特徴とするエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項2】 第二段階において、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を適量の水と乳化させてから系内に添加する事の特徴とする請求項1記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【請求項3】 第二段階において、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤を使用することを特徴とする請求項1又は2記載のエマルジョン樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コーティング用エマルジョン樹脂を製造する方法に関し、更に詳しくは耐候性、耐水性に優れ、かつ優れた外観を有する塗膜を与えるアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したコーティング用エマルジョン樹脂を製造するに際し、反応容器への付着物を少なくする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】塗料用等のコーティング材には耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐湿性をはじめ耐久性や耐候性が求められており、その対応策のひとつとして溶液型のアルコキシシリル基含有常温硬化性ポリマーを用いることがよく知られている。このポリマーとしては、特公昭63-60046号公報に例示されている、1分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル基を導入した数平均分子量 300～30,000の溶液重合によるポリマーなどがあげられる。しかし近年、低公害、省資源、安全衛生の面から、これらのコーティング材にも水系であるエマルジョンタイプが求められているが、アルコキシシリル基が水中において加水分解及び縮合しやすく、エマルジョンタイプの製造が困難であった。

【0003】特開平5-25354号公報には、貯蔵安定性向上のためアルコキシシリル基とアミンイミド基を各々1分子中に少なくとも1個有する樹脂を含有する反応型樹脂エマルジョンが提案されているが、その製造には有機溶媒中で溶液重合したのち溶液をトッピングして残った樹脂を乳化する方法、または溶液のまま水を加えて乳化したあとトッピングする方法がとられており、工程が複雑で経済的不利はまぬがれない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】各種のエチレン性不飽和単量体を通常の方法でエマルジョン重合した後の反応

釜の付着物は、溶剤によって洗浄ができる。しかし、エチレン性不飽和単量体とアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を通常の方法でエマルジョン重合すると、エマルジョン粒子中のアルコキシシリル基が加水分解して、粒子内架橋もしくは粒子間架橋を起こし、反応後の反応釜の付着物は、溶剤による洗浄では取り除くことができず、人為的な洗浄を必要とし、いずれも工業的に非常に不利である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定条件下、二段階で反応を行うことにより問題を解決できる事を見いだした。すなわち、本発明はアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合してエマルジョン樹脂を製造方法するにおいて、第1段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合し、次に第二段階としてアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を温度60℃以下、pH5～9で、共重合させる事の特徴とするエマルジョン樹脂の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体としては、下記のアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体で例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチルの(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリオキシエチレン鎖を有するエチレン性不飽和単量体等が挙げられる。またポリオキシエチレン鎖を有するエチレン性不飽和単量体に限定はないが、ポリオキシエチレン連鎖を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、ブレンマーPE-20、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、AE-350(以上日本油脂(株)製)MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2314、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA(以

上、日本乳化剤(株)製)などが挙げられる。なお以上に例記した単量体は一種または二種以上を併用して使用する事ができる。

【0007】上記の中でも好ましいアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合可能なアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体としては、炭素数が4~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル、炭素数が2~3のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシアルキル、及び(メタ)アクリル酸である。

【0008】本発明におけるアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0009】各単量体の比率は、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体1~20%及びアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体80~99%(但し重量にて単量体の合計を100%とする)からなる事が好ましく、更に好ましくはアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体1~10%及びアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体90~99%からなる。アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体の配合量を1%以下では耐候性や耐汚染性の効果が期待できない。またアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体の配合量を20%以上では、エマルジョン樹脂を安定に得ることができない。

【0010】本発明のエマルジョン樹脂を製造する場合、二段階で行う以外は通常の方法で製造できる。例えば第一段階の重合では、反応容器に水及び必要に応じて界面活性剤を仕込み、加温した後、重合開始剤を仕込む。更にアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体を連続又は不連続で添加する。

【0011】本発明におけるラジカル重合開始剤としては、熱又は還元性物質などによりラジカル分解してエチレン性不飽和単量体の付加重合を起こさせるもので、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物などが使用される。具体例として過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、 t -ブチルハイドロパーオキシド、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)

などが挙げられる。なお重合速度を促進させるために、例えば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリットなどの還元剤を組み合わせる事もできる。

【0012】本発明における界面活性剤は、通常の脂肪酸石鹸、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩のアニオン性界面活性剤及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのノニオン性界面活性剤を一種あるいは二種以上組み合わせる事ができる。また一分子中に重合性二重結合を持つ反応性界面活性剤も使用することができる。好ましくは、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤である。

【0013】次に第二段階は、本発明で最も重要な行程であり、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を、温度60℃以下、pH5~9の範囲で、連続又は不連続で添加する。このアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体の量は、全エチレン性不飽和単量体の5~30%であり、好ましくは、5~20%である。

【0014】また、このアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体の混合液は、そのまま添加しても良いが、適量の水と乳化して添加する方が好ましい。乳化方法は、一般に行われている方法が用いられるが、例えば、水に界面活性剤を溶解し、攪拌下、エチレン性不飽和単量体の混合液を連続的に滴下する。この時、水の量、界面活性剤を水、混合液のどちらに溶解させるか、また、水に混合液を添加するか、混合液に水を添加するか等は、界面活性剤の種類、エチレン性不飽和単量体の種類によって異なるが、最も安定な乳化液が得られる方法を用いる事が望ましい。

【0015】この時使用する水の量は、エチレン性不飽和単量体の10~100%程度である。また、界面活性剤は第一段階で例示した各種界面活性剤が使用できるが、その中でも特に、ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤が好ましい。具体例としては、アデカソーブNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N(以上、旭電化工業(株)製)、Newcol-560N、Newcol-560SF、Antox-MS-60(日本乳化剤(株)製)、アクアロンHS-10、HS-20、HS-1025、RN-20、RN-30、RN-30、RN-50、ハイテノールN07、N08、N17、NE-05、ノイゲンEA-50、EA-70、EA-80E、EA-110、EA-150、EA-170(以上、第一工業(株)製)、エマルNC-35、レベノールWZ(以上、花王(製))、エレミノールES-12(以上、三洋化成工

業(株))が挙げられる。

【0016】また、第二段階で使用するラジカル重合開始剤は、第一段階の説明で例示したものが使用できる。しかし、60℃以下という比較的低温で重合するため、前述した様な還元剤を併用することが望ましい。

【0017】アルコキシ基は、中性領域かつ低温においては加水分解や縮合が大幅に押さえられる。本発明は、アルコキシシリル基含有不飽和単量体を中性領域でかつ低温において重合し、アルコキシシリル基の加水分解や縮合を押さえた。このためアルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合する第二段階目のpHは通常は5.0~9.0が好ましくは6.0~8.0である。また反応温度について通常は60℃以下で好ましくは50℃以下である。すなわち、pHが5以下もしくは10以上においては、また、反応温度が60℃以上において、アルコキシシリル基の加水分解が促進され好ましくない。

【0018】本発明のエマルジョン樹脂には通常水系コーティング剤に添加、配合される成分、例えば増粘剤、消泡剤、成膜助剤、顔料、分散剤、湿潤剤、染料、防腐剤などを配合することは任意である。

【0019】

【実施例】本発明を実施例及び比較例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお例中の部及び%、ppmはそれぞれ重量部、重量%を示す。また合成エマルジョン樹脂の200メッシュにおいての濾過グリット量と反応釜の付着物の量について以下の方法で測定し評価した。

- a. 200メッシュ濾過においてのグリット量
合成したエマルジョン樹脂を200メッシュの金網で濾過した。濾過後の金網を水洗後、乾燥した。
- b. 水洗後の釜、羽根付着物量
合成後の反応釜、羽根を水洗し、秤量した。
- c. 溶剤洗浄後の釜、羽根の付着物量
水洗後の反応釜をブチセロにて80℃で3時間洗浄し、秤量した。

【0020】<実施例1>攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水9.6部、炭酸水素ナトリウム0.5部を添加し温度を70℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5部を添加した。次にメタクリル酸シクロヘキシルエステル7.0部、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル2.1部、メタクリル酸4部、アクアロンHS-10(商標)4部(エチレン不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に有するポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩：第一工業製薬(株)製)を滴下槽Aに添加し、混合した。混合液の9.9部のうちの8.5部を5時間かけて滴下槽Aから滴下させた。滴下終了後反応温度を50℃に調整し、更に2.5%アンモニア水にてpH7.5に調整した。次に亜硫酸ナトリウム0.2部を反応容器に添加し

た。水10部を滴下槽Bに添加し、攪拌下にアクアロンHS-10 1部を添加した。上記の残った混合液14部、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、過硫酸アンモニウム0.2部を混合した混合液を、滴下槽Bへ攪拌下に添加し、乳化を行った。乳化液を1時間かけて滴下槽Bから滴下させた。滴下終了後温度を50℃に保ちつつ30分間保持し、その後室温まで冷却した。冷却後200メッシュの金網で濾過し、各種性状を測定した。不揮発分は50.2%、pH7.2、粒子径は165nmであった。

【0021】<実施例2>実施例1ではポリオキシエチレン鎖を含有する界面活性剤アクアロンHS-10を使用していたが、本例においては界面活性剤エレミノール12(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩：三洋化成工業(株)製)を使用した以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。各種性状を測定した所、不揮発分は50.1%、pH7.1、粒子径は168nmであった。

【0022】<実施例3>実施例1ではポリオキシエチレン鎖を含有する界面活性剤アクアロンHS-10を使用していたが、本例においてはポリオキシエチレン鎖を含有しない界面活性剤ネオベレックスF-25(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：花王(株)製)を使用した以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。各種性状を測定した所、不揮発分は50.1%、pH7.1、粒子径は161nmであった。

【0023】<実施例4>実施例1では第二段階のエチレン性不飽和単量体を乳化状態で滴下したが、本例においては第二段階の乳化を行わず、エチレン性不飽和単量体、界面活性剤の混合液をに滴下した以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。乳化に使用していた水は初期の反応容器に添加する水に加えた。各種性状を測定した所、不揮発分は50.5%、pH7.3、粒子径は168nmであった。

【0024】<比較例1>攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水10.5部、炭酸水素ナトリウム0.5部を添加し温度を70℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5部を添加した。次にメタクリル酸シクロヘキシルエステル7.3部、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル2.3部、メタクリル酸4部、アクアロンHS-10(商標)5部の混合液を6時間かけて滴下槽から滴下した。滴下終了後内温を85℃に調整し、3時間保ちつつ、その後室温まで冷却した。冷却後200メッシュの金網で濾過し、各種性状を測定した。不揮発分は50.6%、pH3.9、粒子径は160nmであった。

【0025】<比較例2>攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水10.5部、炭酸水素ナトリウム0.5部を添加し温度を70℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5部を添加した。次にメタ

クリル酸シクロヘキシルエステル70部、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル21部、メタクリル酸4部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、アクアロンHS-10の混合液を6時間かけて滴下槽から滴下した。滴下終了後内温を85℃に調整し、3時間保ちつつ、その後室温まで冷却した。冷却後200メッシュの金網で濾過し、各種性状を測定した所、不揮発分は50.5%、pH4.0、粒子径は158nmであった。

【0026】＜比較例3＞比較例2で反応温度は70℃、滴下終了後の保持の温度は85℃としたが、本例においては反応温度、滴下終了後の保持の温度は50℃とし、反応中は25%アンモニア水によってpHを6.5～7.5で調整した以外は比較例2と同様の条件で反応を行った。各種性状を測定した。不揮発分は50.4%、pH4.2、粒子径は150nmであった。

【0027】＜比較例4＞比較例2で反応温度は70℃、滴下終了後の保持の温度は85℃としたが、本例においては反応温度、滴下終了後の保持の温度は50℃とし、反応中は25%アンモニア水によってpHを6.5～7.5で調整し、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を乳化した状態で滴下した以外は比較例2と同様の条件で反応を行った。各種性状を測定した。不揮発分は50.4%、pH7.2、粒子径は150nmであった。

【0028】＜比較例5＞攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水96部、炭酸水素ナトリウム0.5部を添加し温度を70℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5部を添加した。次にメタクリル酸シクロヘキシルエステル70部、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル21部、メタクリル酸4部、アクアロンHS-10、4部を滴下槽Aに添加し、混合した。混合液の99部のうちの85部を5時間かけて滴下槽Aから滴下させた。滴下終了後反応温度を50℃に

調整した。次に亜硫酸ナトリウム0.2部を反応容器に添加した。水10部を滴下槽Bに添加し、攪拌下にアクアロンHS-10 1部添加した。上記の残った混合液14部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、過硫酸アンモニウム0.2部を混合した混合液を、滴下槽Bへ攪拌下に添加し、乳化を行った。乳化液を1時間かけて滴下槽Bから滴下させた。滴下終了後温度を50℃に保ちつつ30分間保持し、その後室温まで冷却した。冷却後200メッシュの金網で濾過し、各種性状を測定した。不揮発分は50.2%、pH3.9、粒子径は166nmであった。

【0029】＜比較例6＞攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水96部、炭酸水素ナトリウム0.5部を添加し温度を70℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.5部を添加した。次にメタクリル酸シクロヘキシルエステル70部、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル21部、メタクリル酸4部、アクアロンHS-10、4部を滴下槽Aに添加し、混合した。混合液の99部のうちの85部を5時間かけて滴下槽Aから滴下させた。滴下終了後25%アンモニア水にてpH7.5に調整した。次に亜硫酸ナトリウム0.2部を反応容器に添加した。水10部を滴下槽Bに添加し、攪拌下にアクアロンHS-10 1部添加した。上記の残った混合液14部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部、過硫酸アンモニウム0.2部を混合した混合液を、滴下槽Bへ攪拌下に添加し、乳化を行った。乳化液を1時間かけて滴下槽Bから滴下させた。滴下終了後温度を70℃に保ちつつ30分間保持し、その後室温まで冷却した。冷却後200メッシュの金網で濾過し、各種性状を測定した。不揮発分は50.2%、pH7.1、粒子径は159nmであった。

【0030】

【表1】

	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
γ-メタ クリロシ プロピル トメトキ シシラン	5部	5部	5部	5部	0部	5部	5部	5部	5部	5部
段階数	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2
第1段階 温度	70℃	70℃	70℃	70℃	70℃	70℃	50℃	50℃	70℃	70℃
pH	4.4	4.3	4.3	4.3	4.2	4.3	4.3	7.5	4.3	4.4
乳化有無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無
第2段階 温度	50℃	50℃	50℃	50℃					50℃	70℃
pH	7.5	7.2	7.1	7.3					4.2	7.5
乳化有無	有	有	有	無					有	有
保持段階 温度	50℃	50℃	50℃	50℃	85℃	85℃	50℃	50℃	50℃	70℃
pH	7.2	7.1	7.1	7.3	3.9	4.0	4.2	7.2	3.9	7.1

【0031】

* * 【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
グリット量	33ppm	62ppm	54ppm	54ppm	102ppm	143ppm
水洗後の 釜付着物量	0.45%	0.55%	0.55%	0.65%	0.73%	0.63%
水洗後の 羽根付着物量	0.33%	0.36%	0.36%	0.59%	0.56%	0.75%
水洗洗浄後の 釜付着物量	0.01% 以下	0.01% 以下	0.01%	0.10%	0.01% 以下	0.56%
溶剤洗浄後の 羽根付着物量	0.01% 以下	0.01% 以下	0.02%	0.03%	0.01% 以下	0.62%

【0032】

【表3】

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
グリット量	325ppm	141ppm	135ppm	60ppm
水洗後の 釜付着物量	1.35%	0.32%	1.02%	0.56%
水洗後の 羽根付着物量	0.83%	0.52%	0.75%	0.87%
水洗洗浄後の 釜付着物量	0.92%	0.35%	0.56%	0.41%
溶剤洗浄後の 羽根付着物量	0.77%	0.43%	0.35%	0.53%

【0033】表1の第1、2段階のpHは第1、2段階の滴下終了時に測定した値である。保持段階のpHは保持終了後の冷却後に測定した値である。

【0034】アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないエチレン性不飽和単量体を共重合した比較例1では溶剤洗浄で付着物を取り除くことができ

た。アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を共重合した比較例2は溶剤洗浄では付着物を取り除くことはできなかった。

【0035】アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を含むエチレン性不飽和単量体を共重合する際の反応温度を60℃以下で、pH5未満で行った比較例5は、溶剤洗浄でも付着物を取り除くことはできなかった。アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合する際の反応温度が60℃を超え、pH5～9で行った比較例6は、溶剤洗浄でも付着物を取り除くことはできなかった。反応温度を60℃以下、pH5～9で行い、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和単量体を初期からエチレン性不飽和単量体と共重合を行った比較例3、4は、溶剤洗浄でも付着物を取り除くことはできなかった。実施例はいずれも溶剤洗浄により付着物を取り除くことができた。

【0036】

【発明の効果】従来の製造方法では、アルコキシシリル基が加水分解し、縮合する事により粒子間架橋もしくは粒子内架橋して高分子化した。そのため反応容器への付着物は、溶剤洗浄では取りきれず、人為的な洗浄をしなければならなかった。本発明を用いることにより、人為的な洗浄をしなくとも洗浄が行えるようになった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09D 151/00

識別記号

F I
C09D 151/00